

고체 산화물 수전해 시스템(SOEC)에서 전기화학적 특성의 온도 의존성에 대한 수치 모델링

한경호 · 정정열* · 윤도영[†]

광운대학교 화학공학과, *SK 하이닉스

(2020년 5월 6일 접수, 2020년 6월 5일 수정, 2020년 6월 8일 채택)

A Numerical Modeling of the Temperature Dependence on Electrochemical Properties for Solid Oxide Electrolysis Cell(SOEC)

Kyoung Ho Han · Jung Yul Jung* · Do Young Yoon[†]

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, *SK Hynix

(Received 6 May 2020, Revised 5 June 2020, Accepted 8 June 2020)

요 약

최근 탄화수소를 에너지원으로 사용하는 엔진을 대체할 동력원으로 연료 전지가 주목을 받게 되면서 수소 생산 기술에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 수소를 생산하는 다양한 방법 중에 고체 산화물 수전해 시스템(SOEC)은 수소를 생산하기 위한 기초적이고, 친환경적인 방법이다. 고체 산화물 수전해 시스템은 고온, 고압 조건에서 운전이 가능하여 낮은 에너지 수요와 높은 열효율을 지니기 때문에 실험적인 연구가 활발하게 진행되고 있다. 하지만 실험적인 연구 성과에 비해 수치모델 연구는 비교적 부진하다. 이에 대한 원인으로 기존의 수치 모델이 온도와 압력의 변화에 따른 성능 예측의 유효성이 상당히 낮기 때문으로 판단하였다. 이에 본 연구에서는 고체 산화물 수전해 시스템의 셀 성능 예측의 유효성을 높일 수 있는 방안을 제시하기 위해서 Patterened Ni-YSZ cermet electrode(40 wt%, Ni-60 wt% YSZ)/8-YSZ (TOSOH, TZ8Y)/LSM ($La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$)로 구성된 상용 막-극 접합체의 기존의 연구 데이터를 활용하였다. 온도에 따른 전기화학적 특성의 영향을 수치적으로 분석한 결과, 유효성에 가장 큰 편차를 가져오는 변수들은 charge transfer coefficient(CTC), exchange current density, diffusion coefficient, electrical conductivity인 것으로 나타났다. 온도와 압력에 따른 해당 변수들의 영향 및 경향성을 분석하여 과전압 모델을 제시하였다. 다양한 모델의 적용과 타당성을 확보하기 위해서 교차-검증이 도입되었다. 그 결과, 체계화된 유효성 검증 과정에 기초한 고체 산화물 수전해 시스템의 수치 모델은 뛰어난 성능의 예측 결과를 보여주었다.

주요어 : 수소 에너지, 수전해, 수치모델, 온도영향, 성능예측

Abstract - In recent days, fuel cell has received attention from the world as an alternative power source to hydrocarbon used in automobile engines. With the industrial advances of fuel cell, There have been a lot of researches actively conducted to find a way of generating hydrogen. Among many hydrogen production methods, Solid Oxide Electrolysis Cell(SOEC) is not only a basic way but also environment-friendly method to produce hydrogen gas. Solid Oxide Electrolysis Cell has lower electrical energy demands and high thermal efficiency since it is possible to operate under high temperature and high pressure conditions. For these reasons, experimental researches as well as studies on numerical modeling for Solid Oxide Electrolysis Cell have been under way. However, studies on numerical modeling are relatively less enough than experimental accomplishments and have limited performance prediction, which mostly is considered as a result from inadequate effects of electrochemical properties by temperature and pressure. In this study, various experimental studies of commercial Membrane Electrode Assembly (MEA) composed

[†]To whom corresponding should be addressed.

Tel : +82-2-940-5178 E-mail : yoondy@kw.ac.kr

of Ni-YSZ (40wt%, Ni-60 wt% YSZ)/8-YSZ (TOSOH, TZ8Y)/LSM ($La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$) was utilized for improving effectiveness of SOEC model. After numerically analyzing effects of electrochemical properties according to operating temperature, causing the largest deviation between experiments and simulation are that Charge Transfer Coefficient (CTC), exchange current density, diffusion coefficient, electrical conductivity in SOEC. Analyzing temperature effect on parameter used in overpotential model is conducted for modeling of SOEC. cross-validation method is adopted for application of various MEA and evaluating feasibility of model. As a result, the study confirm that the numerical model of SOEC based on structured process of effectiveness evaluation makes performance prediction better.

Key words : Hydrogen energy, hydrolysis, numerical modeling, temperature effect, performance prediction

1. 서론

수소 에너지란, 수소가 물로 환원될 때의 에너지 차이를 이용하여 전력을 생산하는 것을 말한다. 수소는 가스 형태로 저장과 운송이 가능하다는 장점을 지닌다. 수전해 시스템은 물을 전기화학적으로 환원시켜 수소와 산소로 분해하는 장치로서, 연료 전지의 반대 반응을 이용하기 때문에 친환경적이며, 수소 에너지 기술로서 주목을 받고 있다 [1-4].

수전해 시스템을 활용하여 물을 전기 분해하는 방법은 대표적으로 고체 산화물 수전해 시스템(SOEC, Solid Oxide Electrolysis Cell), 고분자 전해질 수전해 시스템(PEMEC, Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell), 알칼리 수전해 시스템(AEC, Alkaline Electrolysis Cell)이 있으며 각 시스템마다 서로 다른 특징을 지니기 때문에 적용 분야에 따라 그 용도에 맞는 수전해 법을 사용하고 있다. 현재 고체 산화물 수전해 시스템에 대한 대부분의 연구는 새로이 합성된 전극의 활성화와 중간 온도(Intermediate Temperature)에서 운전되는 시스템의 성능, 그리고 합성 가스 생산 모델에 대한 연구가 중점적으로 이루어지고 있다 [5-8]. 이에 수치모델 연구는 실험적인 연구에 대한 이론적인 배경을 제공할 뿐 아니라, 실험이 실시되지 않은 작동 온도에서의 운전 혹은 막-극 접합체 중, 일부가 교체되었을 때의 성능을 예측할 수 있다는 점에서 경제적인 이점을 가져올 수 있다. 수치모델 연구 결과에 타당성을 입증하기 위해서는 유효성 검증 과정이 필수적으로 사용된다. 하지만 기존의 수치모델들은 유효성 검증 과정에서 다음의 두 가지 한계점을 가진다. 첫 번째는 성능 곡선을 통한 유효성 검증에서 발생하는 한계이다. 대부분의 수치모델 연구에서 유효성 평가는 단순히 전체 성능 곡선과 전산 모사한 결과와의 편차를 통해 검증한다 [1, 8]. 하지만 이는 성능 예측 결과와 실험 결과와의 편차를 가중시키며, SOEC 내부에서 발생하는 과전압들은 작동 환경의 변화에 따라 변수들과 각기 다른 방식으로 관계되기 때문에 모델의

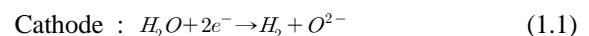
유효성은 간단한 유효성 검증 과정이 아닌 각 과전압들과 전기 화학적으로 관련된 변수들의 효과에 대한 복합적인 평가가 이루어져야 한다. 두 번째는 체계화된 유효성 검증 과정의 부재이다. Tanaka [8]의 연구에 따르면, 임피던스 데이터와 같은 실험적인 지원은 유효도를 상승시키는 역할을 하는 것처럼 보인다. 하지만 전산 모사에 도입된 변수를 수집하기 위해 사용된 막 전극 접합체(membrane electrode assembly, MEA)와 유효성 검증 과정을 위해 사용된 MEA와의 일치는 수치모델의 적용 범위를 한정적이게 만든다.

본 연구에서는 기존의 수치모델 연구들의 온도의 변화에 따른 유효성 저하 문제를 해결하기 위하여 문헌들의 실험데이터를 전기화학적 변수수집에 사용하였다 [9, 10]. 교차 검증에 의해서 수치모델의 유효성 검증을 실시하였으며, 모델링 연구는 전기화학적 변수들과 과전압의 온도 의존성 도입이 성능 예측에 미치는 영향에 대한 결과를 제공한다. 본 연구에서는 체계화된 유효성 검증이 유효성에 미치는 영향과 체계화된 유효성 검증 과정의 필요성에 대해서 면밀하게 검토하고 논의하고자 한다.

2. SOEC 시스템

2-1. SOEC 의 구조 와 반응식

Fig. 1(a)는 SOEC 시스템의 구조를 간략하게 보여준다. 단위 막-극 접합체는 다공성 수소 극과 산소 극 그리고 불 투과성 전해질이 포함된 총 세 개의 세라믹 층으로 이루어져 있다. 고체 산화물 수전해 시스템의 경우 반응물로서 수증기가 연료 채널로 유입되며 전압이 양극에 인가되면 수증기의 분해 반응이 일어나고, 수소 극(cathode)과 산소 극(anode) 각각의 반쪽반응과 전체 반응식은 아래와 같다 [1].



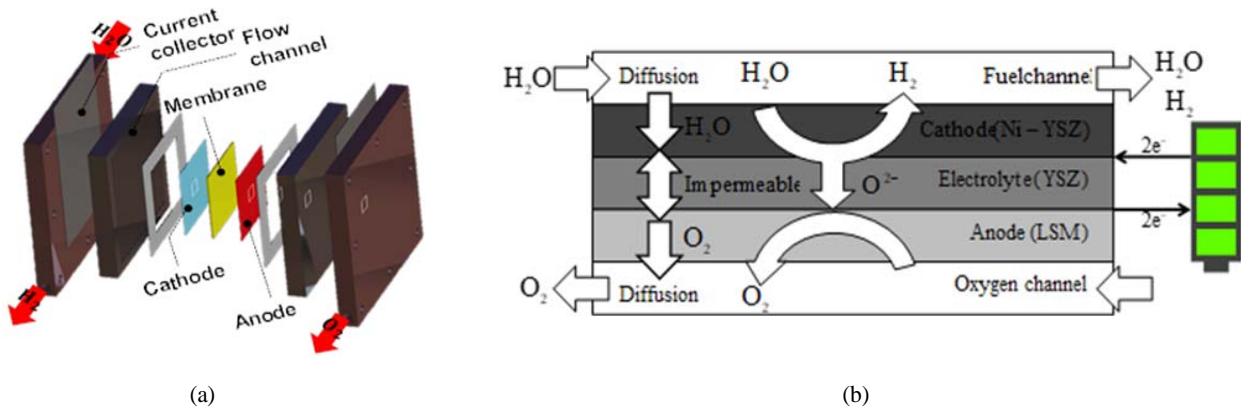
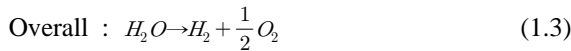
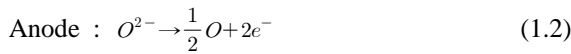


Fig. 1. Schematic diagram of planar SOEC : (a) geometry of the SOEC; (b) reaction mechanism in the SOEC.



엔트로피이며, $E^O(V)$ 는 표준 상태에서의 가역 전지 전압을 의미한다. 작동 온도와 압력이 가역 전지 전압에 미치는 효과는 네른스트(Nernst)식의 형태로 다음과 같이 표현 된다 [11].

2-2. 수학적 모델링

일반적으로, 실험 데이터와 수치모델 모델의 유효성은 수치적 해석으로부터 산출한 성능 곡선 (j-V curve)과 실험 데이터 간의 정성·정량적 비교로 평가된다. SOEC는 확산, 반응, 그리고 전하 전달의 동역학적 이론들에 지배를 받기 때문에 SOEC의 I-V 특성은 아래의 식과 같이 계산된다.

$$V = E + \eta_{act,hy} + \eta_{act,oxy} + \eta_{ohm} + \eta_{con,hy} \quad (2)$$

여기서, V (V)는 SOEC의 전압, E (V)는 가역 전지 전압, $\eta_{act,hy}$ (V)는 수소 극에서의 활성화 과전압, $\eta_{act,oxy}$ (V)는 산소 극에서의 활성화 과전압, η_{ohm} (V)은 전해질에서의 음 과전압, 그리고 $\eta_{con,hy}$ (V)는 수소 극에서의 농도 과전압이다.

2-2-1. 가역전압

물이 전기화학반응으로부터 산소와 수소로 분리되는 과정의 최소 전기적 에너지 요구량은 아래의 관계식에 의해 결정된다.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

$$E^O = \frac{\Delta G}{2F} \quad (4)$$

여기서, G (J/mole)는 깁스 자유 에너지, H (J/mole)는 엔탈피, T (K)는 작동 온도, 그리고 S (J/mole·K)는

$$E = E^O + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}^O P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}^O} \quad (5)$$

여기서, $P_{H_2}^O$, $P_{O_2}^O$, $P_{H_2O}^O$ (Pa)는 각각 유로에서의 수소, 산소 그리고 수증기의 분압이며, R (J/mole·K)은 기체 상수이다. SOEC 내부의 모든 물질은 기상의 상태로 존재하기 때문에 네른스트 식에서 농도에 대한 항은 분압으로 도입되었다.

2-2-2. 활성화 과전압

활성화 과전압은 활성화 장벽을 극복하면서 발생하는 에너지 손실로서 반응물에서 생성물로의 전환이 이루어지기 전에 생겨난다. 주로 공급되는 전하량이 적을 때 크게 발생하기 때문에 전기화학적 반응속도는 전하 전달 과정이 전체 속도를 결정한다. 전하 전달 속도론에 의하면 공급된 전류와 활성화 과전압은 특정한 관계를 가지는데, 이러한 관계는 버틀러-볼머 식으로 설명할 수 있다 [12].

$$j = j_0 [e^{-\alpha n F \eta / RT} - e^{(1-\alpha) n F \eta / RT}] \quad (6)$$

여기서, j (A/m²)는 전류 밀도 (Current density), j_0 (A/m²)는 교환전류밀도 (Exchange current density), α 는 전하 전달 계수 (CTC, Charge transfer coefficient), 그리고 η (V)는 SOEC의 전압이다. 버틀러-볼머식은 지수 함수 형태로 활성화 과전압과 전류 밀도가 관계된다는 식으로서, 전지의 전압이 정 반응과 역 반응의 활성화 장벽의 크기를 조절하여 특정 반응의 속도를 제어할 수 있다 [13]. 본 연구에서

타펠(Tafel) 식은 활성화 과전압에 전기화학적 특성의 세밀한 적용을 위해 사용되었으며 다음의 식과 같다.

$$j = j_{0,hy} e^{-\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{act,hy}} \quad (7)$$

$$j = j_{0,oxy} e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta_{act,oxy}} \quad (8)$$

수전해 시스템의 경우 Ni-YSZ가 사용된 수소 극에서 환원 반응이 일어나기 때문에 식(7)과 같이 나타나며, LSM이 사용된 산소 극에서는 산화 반응이 일어나기 때문에 식 (8)과 같이 나타낸다.

대부분의 교환전류밀도에 대한 수치모델은 온도에 의한 효과만을 반영한 아레니우스 식 (Arrhenius equation)을 사용한다 [1, 2, 14]. 그러나, Søren, Mizusaki가 진행한 연구 결과에 따르면 농도에 의한 영향도 무시할 수 없다. 농도에 의한 효과를 반영한 교환전류밀도 모델들은 아래의 식과 같다 [15, 16].

$$j_{o,hy} = \gamma_{hy} \left(\frac{P_{H_2O}^O}{P_{H_2O,ref}^O} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{-E_{a,hy}}{RT} \right] \quad (9)$$

$$j_{o,hy} = \gamma_{hy} \left(\frac{P_{H_2O}^O}{P_{H_2O,ref}^O} \right) \left(\frac{P_{H_2}^O}{P_{H_2O,ref}^O} \right) \exp\left[\frac{-E_{a,hy}}{RT} \right] \quad (10)$$

여기서, γ_{hy} (A/m²)는 수소 극의 빈도인자 (Pre-exponential factor), $E_{a,hy}$ (J/mole)는 연료 극에서의 활성화 에너지, $P_{H_2O,ref}^O$, $P_{H_2O,ref}^O$ (Pa)는 각각 유로에서의 수증기, 수소의 기준 분압이다. 식 (9)는 Mizusaki가 제안한 모델이며, 식 (10)은 Søren이 제안한 모델이다. 본 연구에서는 농도 효과에 대한 적절한 적용을 위해서 식 (9)가 사용되었다.

한편, Biaku 등[11]은 반 경험적인 연구를 통해 전하전달계수와 온도의 상관관계에 대해서 연구를 수행하였다. 해당 연구에 따르면 PEMEC를 사용하여 온도에 따른 전하 전달 계수를 측정 한 결과, 온도가 상승함에 따라 전하 전달 계수가 증가하는 경향을 보였다. 이에 본 연구에서는 전하 전달 계수를 온도에 대한 함수로 SOEC의 수치적 해석에 도입하고 해석결과의 유효성을 확인하였다.

2-2-3. 음 과전압

수전해 시스템을 구성하는 물질의 고유 저항은 전기화학 반응을 일으키기 위한 전압의 상승으로 나타나며, 이를 음 과전압(ohm overpotential)이라 한다. SOEC에서 이온은 전해질을 통하여 이동하고, 수소 극에서 산화된 산소 음이온 (O^{2-})이 산소

극으로 이동하는 과정에서 과전압이 발생한다. 본 연구에서 고려한 전해질은 Ytria Stabilized Zirconia (YSZ)로서 YSZ의 전도도는 운전 온도에 대해 지수 함수 적으로 영향을 받는다고 알려져 있기 때문에 실험 데이터를 아레니우스 식을 통해 근사하였다 [9, 17].

$$\sigma_{YSZ} = \gamma_{mem} e^{-\frac{E_{a,mem}}{RT}} \quad (11)$$

여기서, γ_{mem} (S/cm)은 빈도인자, $E_{a,mem}$ (J/mole)은 전해질에서의 활성화 에너지이다.

음 과전압은 기하학적 형상에도 영향을 받는데 수치모델에서는 주로 단면적에 자유로운 비저항 (Specific resistance)을 사용하기 때문에 음 과전압의 세기는 전해질의 두께에 주로 영향을 받는다. 비저항에 의한 음 과전압의 수식은 다음과 같다.

$$\eta_{ohm} = j \cdot R_{ohm} \quad (12)$$

$$R_{ohm} = \frac{d_{mem}}{\sigma_{YSZ}} \quad (13)$$

여기서, R_{ohm} (Ω)은 전해질의 저항, σ_{YSZ} (Ω/m)는 전해질의 단위 길이 당 전기전도도, d_{mem} (m)은 전해질의 두께이다.

2-2-4. 농도 과전압

SOEC에서 전류 밀도가 증가할수록 전압은 수증기(공급물)와 수소(생성물)의 물질 전달 속도에 지배적인 영향을 받으며, 이로부터 발생하는 영향을 농도 과전압(concentration overpotential)이라 하고 다음과 같은 식으로 표현된다 [1].

$$\eta_{con,hy} = \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{P_{H_2}^I P_{H_2O}^O}{P_{H_2}^O P_{H_2O}^I} \right) \quad (14)$$

여기서, P_i^I (Pa)는 해당 물질의 전극과 전해질의 경계면에서의 농도이다. SOEC 시스템에 사용되는 모든 화학종의 물질전달은 정상 상태로 가정하므로 물질 수지는 다음과 같다.

$$\nabla N_i = 0 \quad (15)$$

여기서, N_i (mole/m².s)는 화학 종 i 의 물질 전달 플럭스이다. SOEC 내부에서 소모된 수증기의 몰수는 수소의 몰수와 동일하다. 기공성 전극이기 때문에

SOEC 내에서 화학 종들의 물질 전달은 확산에만 의존하며 농도 구배는 다음과 같이 Fick의 법칙을 따른다.

$$N_i = -\frac{D_i^{eff}}{RT} \frac{\partial(P_i)}{\partial x} \quad (16)$$

여기서, P_i (Pa)는 화학 종 i 의 분압이며, D_i^{eff} 는 유효 확산 계수 (Effective diffusion coefficient), x (m)는 두께 방향으로의 거리이다. 유효 확산 계수는 아래와 같은 Knudsen 확산과 이성분계 분자 확산이 고려된 수식을 사용하였다 [1].

$$\frac{1}{D_{H_2O}^{eff}} = \frac{1}{\varepsilon^2} \left(\frac{1}{D_{H_2O-H_2}} + \frac{1}{D_{H_2O,k}} \right) \quad (17)$$

여기서, ε 은 기공도, $D_{H_2O-H_2}$ (m^2/s)는 이성분계 확산 계수, 그리고 $D_{H_2O,k}$ (m^2/s)는 Knudsen 확산 계수이다. 본 연구에서는 마이크로 기공내에서 유효한 다음과 같은 Knudsen 확산 계수식을 사용하였다.

$$D_{H_2O,k} = 4850d_{pore} \sqrt{\frac{T}{M_{H_2O}}} \quad (18)$$

여기서, d_{pore} (m)는 기공의 평균 직경, M_{H_2O} (g/mole)는 H_2O 의 분자량이다. 수소와 수증기의 비 반응성에 의해 본 연구에서는 2성분계 확산 계수로 Fuller 등 [18]이 제안한 다음의 실험식을 사용하였다.

$$D_{H_2O-H_2} = \frac{10^{-3} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_{H_2O}} + \frac{1}{M_{H_2}} \right)^{1/2}}{P \left[(\sum \nu)_{H_2O}^{1/3} + (\sum \nu)_{H_2}^{1/3} \right]^2} \quad (19)$$

여기서, ν ($cm^3/mole$)는 원자 및 구조 확산-부피 증가분, P (atm)는 운전 압력, M_{H_2} (g/mole)는 H_2 의 분자량이다.

3. 결과 및 검토

3-1. Ni-YSZ 전극의 활성화 과전압

Fig. 2는 Santarelli [19]와 Meng [1]의 연구 결과를 토대로 활성화 과전압을 전산 모사한 결과이며, 두 수치모델의 활성화 과전압이 상당한 차이를 가진다는 것을 보여준다. 이는 교환전류밀도에 의해 발생하는 차이를 의미한다. Meng의 연구의 경우, 교환전류밀도에 대한 출처가 명확하지 않은 반면에

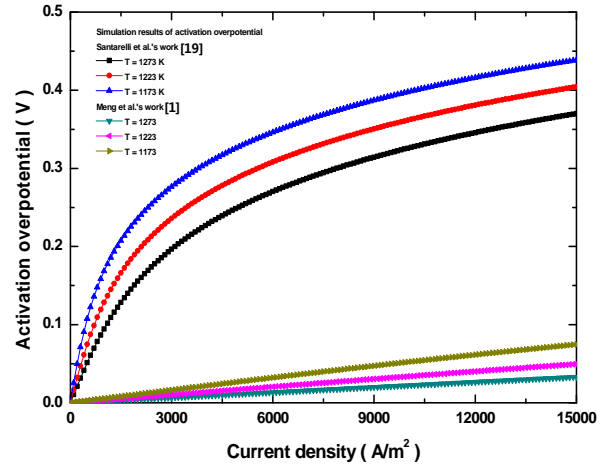


Fig. 2. Simulation results of activation overpotential at Ni-YSZ from references [1, 19].

Santarelli의 연구는 정해진 온도 범위에서의 Ni-YSZ의 임피던스 데이터 측정을 통해 교환전류밀도를 추출하였다. Santarelli의 수치모델의 유효성이 더 높았으며, 이러한 결과로부터 교환전류밀도는 활성화 과전압에 큰 영향을 미치는 변수일 뿐만 아니라 실험적인 근거가 중요하게 작용한다는 것을 확인할 수 있다. Santarelli의 연구 결과를 보면, 변수 추출을 위해 사용된 실험 결과와 유효성 평가에 사용된 실험 결과가 동일한데, 이는 해당 수치모델의 유효성이 높다고 판단하기에는 한계가 있다. 그 이유는 동일한 전극과 전해질을 사용한 막-극 접합체일지라도 합성 환경, 운전 조건에 따라 다른 성능을 나타낼 수 있기 때문이다. 또한 변수가 추출된 온도 범위 내에서만 유효성이 평가되었기 때문에 해당 온도 이외의 범위에서 수치모델의 성능 예측이 유효성을 가질 것이라고 장담하기 어렵다. 이에 따라 본 연구에서는 교차 검증 (Cross-validation)을 실시하였다.

Fig. 3은 Santarelli 등의 모델을 다른 실험 데이터에 적용하였을 경우(b)와 본 연구의 온도영향을 고려한 수치모델(a)의 유효성 검사 결과이다. 두 모델에 사용한 교환전류밀도는 동일하게 적용되었다. Fig. 3(a)는 전하 전달 계수가 온도의 함수로 도입되었으며, Fig. 3(b)는 Santarelli의 연구와 동일하게 0.5의 값으로 고정하였다. Fig. 3(b)를 보면 기준 온도인 1023K에서 벗어날수록 실험 데이터와의 편차가 크게 벌어진다. 반면, Fig. 3(a)는 작동 온도에 대하여 상대적으로 실험 데이터와의 편차가 작다. 이는 온도의 함수로 도입된 전하 전달 계수가 활성화 과전압의 유효성을 상승시켰다는 것을 의미한다.

교환전류밀도의 온도에 대한 의존성은 잘 알려져 있지만, 기존의 연구 결과를 보면, Ni-YSZ의 교환전류밀도는 니켈 함유율, Ni 입자의 크기와 전극

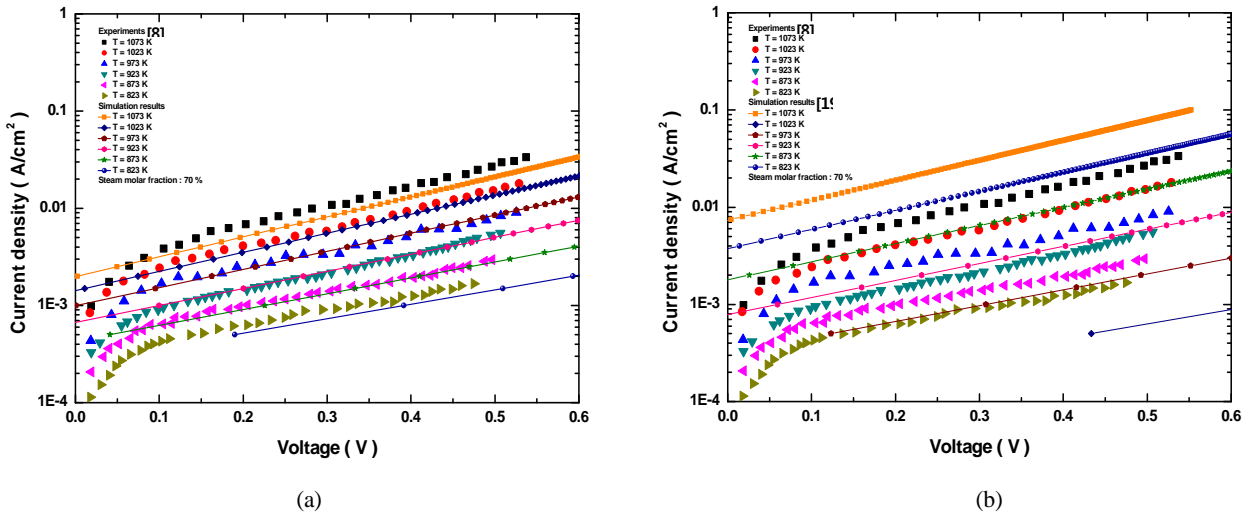


Fig. 3. Residual analysis of activation overpotential : (a) temperature dependent CTC; (b) constant CTC

제작 방법 및 소성 온도와 같은 복합적인 요소들에 영향을 받는다 [20-22]. 본 연구에서는 온도가 유효성 검증에 사용된 전극의 교환전류밀도에 미치는 영향을 확실시키기 위해서 이를 분석하는 과정을 거쳤다. Fig. 4의 왼쪽 축에 해당하는 그래프는 온도에 따른 교환전류밀도의 변화로서 타펠 도시로부터 교환전류밀도를 추출 하였다. 교환전류밀도는 823K에서 1073K 범위에서 온도가 증가함에 따라 지수 함수적으로 증가하는 경향을 보였다.

한편, Fig. 3을 분석한 결과로부터 온도에 대한 함수로 전하 전달 계수를 도입하는 것이 모델의 유효성을 향상 시킨다는 것을 확인하였다. Fig. 4의 오른쪽 축에 해당하는 그래프는 823K에서 1073K의 온도 범위에서 Ni-YSZ의 전하 전달 계수를 도출한 결과로서, 온도가 증가함에 그 값이 선형적으로 증가하는 것을 확인하였다. 이는 반응물의 활성화 장벽과 생성물의 활성화 장벽이 이루는 곡선의 비대칭성이 선형적으로 변화함을 의미한다.

3-2. 8-YSZ 전해질의 음 과전압

Fig. 5는 온도에 따른 8-YSZ 전해질의 이온에 의한 전기 전도도를 측정한 결과로서 온도의 변화에 따라 8-YSZ의 전기 전도도가 지수 함수적으로 비례하는 것을 보여준다. Fig. 6은 유효성 평가에 사용된 실험 데이터의 MEA 음 과전압 측정값이다. 교차 검증을 위해 Fig. 5의 실험 데이터로부터 음 과전압에 대한 수학적 모델을 구축하여 Fig. 6의 실험 데이터와 비교하였다. 그 결과, 본 연구에서 구축한 음 과전압 모델은 MEA 전체에서 발생하는 음 과전압을 전부 포함하는 실험 데이터와 상당히 일치하였다.

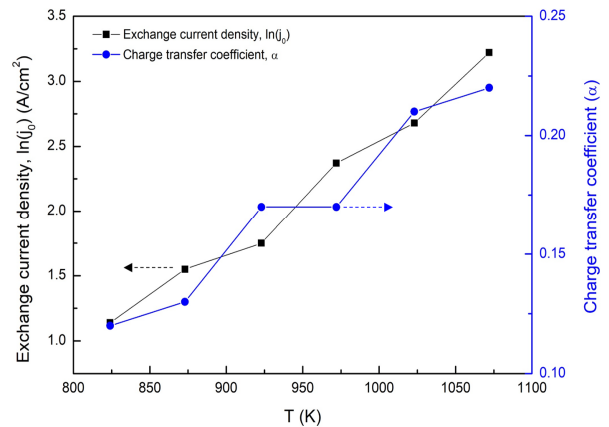


Fig. 4. Variation of exchange current density and charge transfer coefficient on temperature

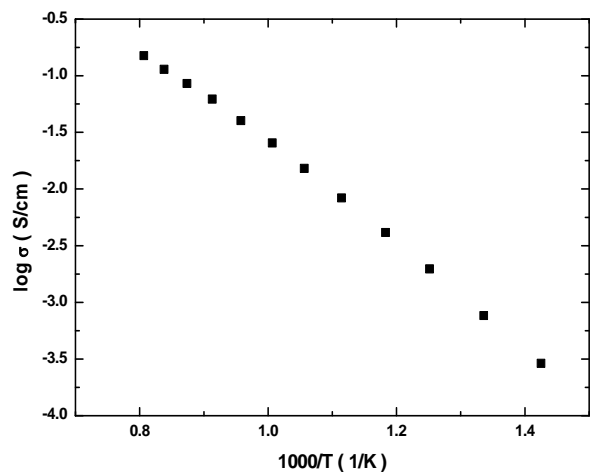


Fig. 5. Electrical conductivity of 8-YSZ [9].

Table 1. Values of input parameters for model effectiveness evaluation

Parameter	Value
Operating temperature, T (K)	1173, 1223, 1273
Operating pressure, P (atm)	1.0
Electrode porosity, ε	0.3
Average electrode pore radius, r (μ m)	0.5
Electrolyte thickness, d_{mem} (μ m)	1000
Fuel electrode thickness, d_{hy} (μ m)	100
Oxygen electrode thickness, d_{oxy} (μ m)	100
Composition of steam at fuel channel, X_{H_2O} , X_{H_2}	0.6, 0.4

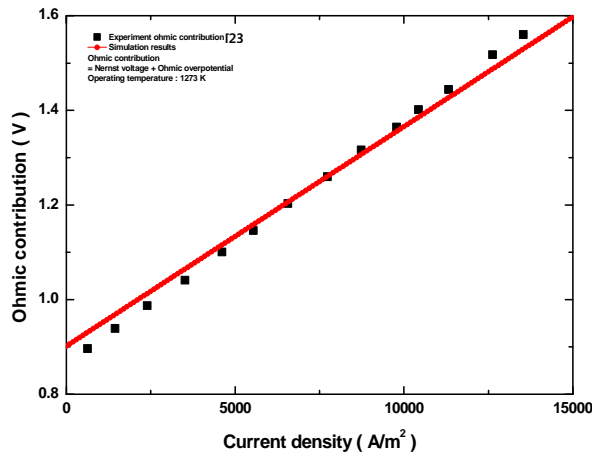
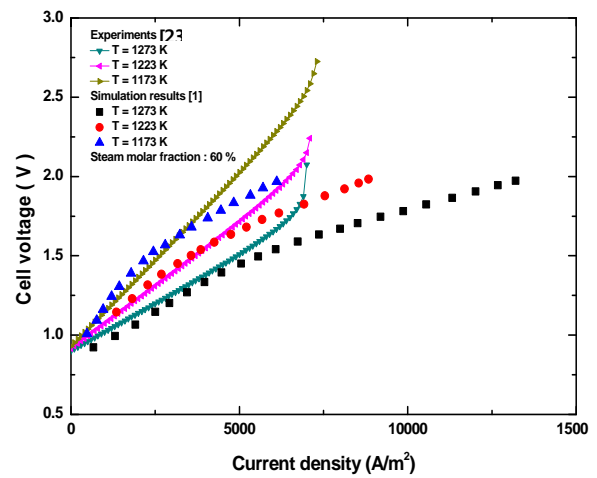


Fig. 6. Validation of ohmic contribution obtained from the training data [23].

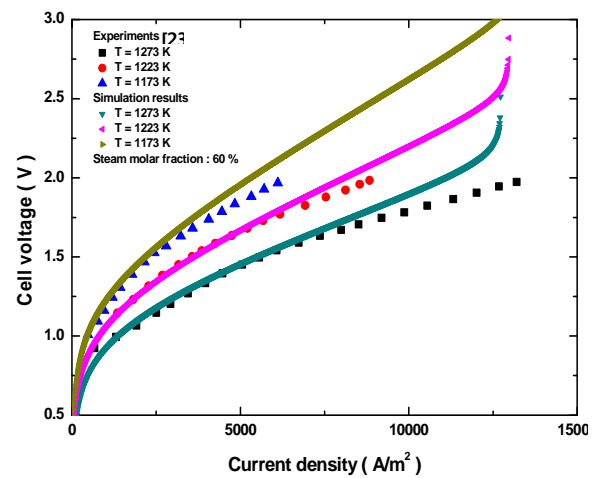
3-3. 모델 유효성 평가

본 연구에서 SOEC 수치모델의 옴 과전압과 활성화 과전압에 필요한 변수들과 사용된 수치를 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서 사용한 모델의 유효성은 Momma 등 [23]의 실험 데이터와의 비교를 통해 검증하였다. Momma 등의 실험은 변수가 추출된 온도 범위 (823-1073 K)를 벗어난 1173, 1273K 조건에서 수행되었고, 수증기의 조성은 60%이었다. Fig. 7의 (a)와 (b)는 기존의 수치모델(a)과 본 연구에서 제시한 모델(b)을 비교한 결과이다. 기존모델의 전체 성능곡선을 보면, 실험 데이터의 낮은 전류밀도구간인 활성화 과전압이 지배적인 영역에서 옴 과전압이 지배적인 경향을 보이고 활성화 과전압에 대한 경향성이 거의 나타나지 않는 것을 확인하였다. 또한, 실험 데이터의 옴 과전압이 지배적인 영역(전류밀도 5000 A/cm² 이상)에서는 물질전달속도의 한계에



(a)



(b)

Fig. 7. Model effectiveness evaluation using cross-validation and comparative analysis : (a) the model of Meng [1]; (b) the model for this paper.

의한 한계전류밀도가 나타남으로써 전반적인 실험 데이터의 경향을 해석하기에는 무리가 있다는 것을 확인하였다. 반면에 본 연구의 결과는 전류밀도 증가에 따른 활성화과전압의 경향과 옴 과전압의 경향이 기존 모델에 비하여 훨씬 개선된 것을 보여준다.

본 모델의 유효성은 각 과전압이 지배적인 영역에서, 전류밀도 증가에 대한 전압 변화의 경향성과 실험데이터와의 정량적 유사성으로부터 확인하였다. Fig. 7(b)를 보면 활성화 과전압이 지배적인 영역에서 실험 데이터와의 편차가 적을 뿐만 아니라 해당 영역에서의 로그 함수 경향을 잘 나타낸다. 이는 활성화 과전압 모델이 실험 결과에 잘 부합하는 것을 의미한다. 한편, 옴 과전압에 대한 유효성은 전체 곡선의 형태와 기울기로부터 알 수 있다. 기존 모델은 실험 데이터에서 나타난 옴 과전압보다 기울기가 큰 반면에, 본 연구의 모델은 실험 데이터의 기울기와 근소한 차이를 보임으로써 전기전도도 모델이 적절하였다는 것을 입증한다. 마지막으로 농도 과전압이 지배적인 영역에서 한계전류밀도가 기존의 모델보다 증가하였음에도 불구하고 높은 전류밀도 영역에서 실험데이터와의 편차가 크게 발생하였다. 이에 대하여 농도 과전압이 지배적인 영역의 유효성 향상을 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구는 SOEC에 대한 성능 예측의 유효성을 향상시키기 위해서 각 과전압(활성화, 옴, 농도)에 대한 모델을 재정립 하였으며 유효성 향상을 확인하였다. 본 연구에서 사용된 수치모델은 온도에 따른 SOEC의 과전압 및 과전압에 사용된 변수의 영향을 분석한 문헌들을 참고하였으며, 교차 검증 방법을 사용하여 체계화된 유효성 검증 과정을 거쳤다. 그 결과, 전하전달계수가 온도의 함수로서 수치 모델에 도입되는 것이 활성화 과전압 모델의 유효성을 향상시킨다는 것을 확인하였다. 그리고 옴 과전압은 온도의 변화에 따른 전해질의 전기전도도만 도입하여도 성능해석에 큰 오차를 발생시키지 않았다. 한편, 농도 과전압의 경우에는 실험 데이터보다 낮은 전류밀도에서 한계전류밀도가 나타남으로써 추가적인 연구의 필요성을 확인하였다. 본 연구에서 사용한 교차검증은, SOEC 수치모델의 유효성 검증에 있어 서로 다른 실험 데이터로부터 추출된 변수를 조합하여 구성한 수치모델이 기존의 모델보다 유효성이 더 뛰어나다는 것을 보여주었다. 체계화된 유효성 검증 과정으로부터 본 연구에서 사용된 수치모델이 기존의 연구 결과와 같이 직접 제작한 막-극 접합체의 성능 예측에만 국한되는 것이

아니라 폭 넓은 막-극 접합체에 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 2017년 광운대학교 교내학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., 2006, A modeling study on concentration overpotentials of a reversible solid oxide fuel cell, pp.460-466., *J Power Sources*.
2. Ni, M., 2009, Computational fluid dynamics modeling of a solid oxide electrolyzer cell for hydrogen production, pp.7795-7806., *Int J Hydrogen Energy*,
3. Udagawa, J., Aguiar, P., Brandon, N.P., 2007, Hydrogen production through steam electrolysis: Model-based steady state performance of a cathode-supported intermediate temperature solid oxide electrolysis cell., pp.127-136., *J Power Sources*
4. Mingyi, L., Bo, Y., Jingming, X., Jing, C., 2008, Two-dimensional simulation and critical efficiency analysis of high-temperature steam electrolysis system for hydrogen production., pp.708-712 *J Power Sources*.
5. Setoguchi, T., Okamoto, K., Eguchi, K., Arai, H., 1992, Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells., pp.2875-2880, *J Electrochem Soc*.
6. Shi, Y., et al., 2007, Modeling of an anode-supported Ni-YSZ|Ni-ScSZ|ScSZ|LSM-ScSZ multiple layers SOFC cell: Part I. Experiments, model development and validation., pp.235-245, *J Power Sources*.
7. Dawoud, B., Amer, E., Gross, D., 2007, Experimental investigation of an adsorptive thermal energy storage., pp.135-147, *Int J Energy Res*.
8. Tanaka, Y., Hoerlein, M.P., Schiller, G., 2016, Numerical simulation of steam electrolysis with a solid oxide cell for proper evaluation of cell performances., pp.752-763, *Int J Hydrogen Energy*
9. Mori, M., et al., 1994, Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells., pp.157-164, *Solid State Ionics*.

10. Kim-Lohsoontorn, P., Bae, J., 2011, Electrochemical performance of solid oxide electrolysis cell electrodes under high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide., pp.7161-7168, *J Power Sources*.
11. Biaku, C.Y., et al., 2008, A semiempirical study of the temperature dependence of the anode charge transfer coefficient of a 6 kW PEM electrolyzer., pp.4247-4254, *Int J Hydrogen Energy*
12. Oh, S.M., 2014, Electrochemistry 2nd edition., pp. 23-90, *Freeacademy*.
13. Ryan, O'hayre., et. al., 2009, "Fuel Cell Fundamental 2ndedition", pp.2-141, *Wiley*.
14. Ni, M., Leung, M.K.H., Leung, D.Y.C., 2007, Energy and exergy analysis of hydrogen production by solid oxide steam electrolyzer plant., pp.4648-4660, *Int J Hydrogen Energy*
15. Primdahl, Søren., 1999, Nickel/yttria-stabilised zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells.
16. Mizusaki, J., et al., 1994, Kinetic studies of the reaction at the nickel pattern electrode on YSZ in H₂H₂O atmospheres., pp.52-58, *Solid State Ionics*.
17. Laguna-Bercero, M.A., et al., 2011, Performance and aging of microtubular YSZ-based solid oxide regenerative fuel cells., pp.116-123, *Fuel Cells*.
18. James, R. Welty., et al., 2010, "Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer 5thedition", pp.434-465, *Wiley*.
19. Santarelli, M., et al., 2007, Experimental analysis of the polarization effects at variable local temperature and fuel consumption in a 100 kW SOFC Stack., pp.533-544, *ECS Trans*.
20. Pan, W., et al., 2016, Mechanism and kinetics of Ni-Y₂O₃-ZrO₂ hydrogen electrode for water electrolysis reactions in solid oxide electrolysis Cells., pp.F106-F114, *J Electrochem Soc*.
21. Zhu, W.Z., Deevi, S.C., 2003, A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells., pp.228-239, *Mater Sci Eng A*.
22. Aruna, S., Muthuraman, M., Patil, K., 1998, Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells., pp.45-51, *Solid State Ionics*.
23. Momma, A., et al., 1997, Polarization behavior of high temperature electrolysis cells (SOEC)., pp.369-373, *J Ceram Soc Japan*.